

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-001384

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

(51)Int.Cl.

B23K 35/28  
B23K 1/19  
// B23K103:10

(21)Application number : 07-148763

(71)Applicant : NIPPON GENMA:KK  
TOYO ALUM KK  
FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 15.06.1995

(72)Inventor : TAKEMOTO TADASHI  
UJIE TATSUYUKI  
OGURA TOSHIKI

## (54) METHOD FOR BRAZING MAGNESIUM-CONTAINING ALUMINUM ALLOY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a brazing method having high reliability at the time of brazing a magnesium-contg. aluminum alloy by using a noncorrosive flux contg. fluoride.

CONSTITUTION: This method comprises brazing the magnesium-contg. aluminum alloy using aluminum alloy brazing filter metal contg. potential decreasing components and more particularly at least one kind of metals among zinc, tin and indium. The brazing with the high reliability is made possible without the occurrence of grain boundary penetration by fluorine in the brazed parts.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-1384

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 K 35/28	3 1 0		B 2 3 K 35/28	3 1 0 A
				3 1 0 D
1/19			1/19	F
// B 2 3 K 103:10				

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-148763

(22) 出願日 平成7年(1995)6月15日

(71) 出願人 391002443  
株式会社ニホンゲンマ  
大阪府大阪市淀川区三津屋中3丁目8番10号  
(71) 出願人 000222093  
東洋アルミニウム株式会社  
大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号  
(71) 出願人 000005290  
古河電気工業株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム含有アルミ合金のろう付け方法

(57) 【要約】

【目的】 マグネシウム含有アルミ合金をフッ化物を含む非腐食性フラックスを用いてろう付けする際の信頼性の高いろう付け方法を提供する。

【構成】 電位低下成分、特に亜鉛、錫およびインジウムの少なくとも1種の金属、を含有するアルミ合金ろう材を使用することを特徴とするマグネシウム含有アルミ合金のろう付け方法。

【効果】 ろう付け部にフッ素による粒界浸透を生じることなく、信頼性の高いろう付けが可能となる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 フッ化物含有非腐食性フラックスを用いるマグネシウム含有アルミ合金のろう付けにおいて、ろう材に電位低下成分を含有するアルミ合金ろう材を使用することを特徴とするろう付け方法。

【請求項2】 電位低下成分として亜鉛、錫およびインジウムの少なくとも1種の金属を含有するアルミ合金ろう材を使用する請求項1記載のろう付け方法。

【請求項3】 ケイ素を5～16重量%含有するアルミニウムとともに、亜鉛、錫、およびインジウムを、それが含まれる場合、それぞれの含有量がアルミ合金ろう全量を基準にして、1～96%、0.01～0.9%および0.01～0.8%である請求項2記載のろう付け方法。

【請求項4】 フッ化物含有非腐食性フラックスを用いるマグネシウム含有アルミ合金のろう付けにおいて、ろう材として、ケイ素を5～16重量%含有するアルミニウム、ならびに、亜鉛、錫、インジウム、ガリウム、チタン、カリウム、カルシウム、リチウムおよびマンガンからなる群から選ばれる電位低下成分の1種以上および／または銀、銅から選ばれる電位上昇成分の1種以上とを含むアルミ合金ろう材を使用することを特徴とするろう付け方法。

【請求項5】 アルミ合金ろう材が、更にジルコニウム、ホウ素、チタン、バリウム、銅、ストロンチウム、バナジウム、ベリリウム、モリブデンおよびミッシュメタルからなる群から選ばれる微細化成分の1種以上を含む請求項2、3または4に記載のろう付け方法。

【請求項6】 アルミ合金ろう材が粉末プレミックス、ペースト、ペレット、プリフォームまたはブレージングシート形態、混合物状態または積層状態である請求項2、3、4または5に記載のろう付け方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明はフッ化物含有非腐食性フラックスを用いるマグネシウム含有アルミ合金のろう付け方法に関する。特にフッ化物を含有するフラックス使用時にマグネシウム含有アルミ合金母材に発生する粒界浸透を防止する高信頼性のろう付け方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 アルミニウム製部材をろう付する一つの方法として、被接合部表面に介在する酸化アルミニウム被膜をフラックスで除去してろう付する方法が利用されている。近年、フラックス材料として従来の塩素系フラックスに代わり、非腐食性、非水溶性のフッ化アルミニウム系のフラックスが開発された(例えば特開昭51-123749号公報、特開昭56-6797号公報、特公昭58-27037号公報、特公昭62-46280号公報、特開平5-2434号公報等)。このフッ化アルミニウム系フラックスは従来の塩素系フラックスに比べ、腐食性および水溶性、吸湿性がほとんどないという

優れた特徴がある。このフラックスは洗浄を必要としないため、フラックスの洗浄工程を必要としないのでコスト管理が厳しい自動車部品であるパイプや熱交換器等のろう付けでは特に好都合である。

【0003】 アルミニウム合金は強度を向上させる目的でマグネシウムが添加される。これにより成型品の軽量化、うす肉化、小型化可能になった。しかしながら、アルミニウム母材がマグネシウムを含む場合、フッ化物系フラックスを使用すると、ろう付け部表面にフッ化マグネシウムを形成し、ろう付けに悪影響があることが最近分かってきた。これは一般にはろう付け性の低下およびフッ化マグネシウムや $KMgF_3$ の生成による外観悪化として現れている。フッ化物系フラックスはマグネシウムを含まないAl-Mn系やAl-Si系のアルミニウム合金母材に適用する場合は良好なろう付け結果が得られる。しかしマグネシウムを含むアルミニウム合金母材、特に0.5重量%以上のマグネシウムを含むものに適用するとろう付け部表面にフッ化マグネシウムや $KMgF_3$ が顕著に生成し、フラックスの流動性が低下し、ヌレ広がりがろう付け性が悪くなる。

【0004】 特開昭61-150774号公報および特開平1-284496号公報は、このようなマグネシウムとフッ素との反応を防ぐためにフラックスにアルミナまたは水酸化アルミニウムを添加することによりフッ化マグネシウムや $KMgF_3$ の生成を抑制することに成功している。またフッ化物系フラックス中にリチウム、セシウム、ジルコニウム、ルビジウム、アンモニア等のフッ素化合物を加えることにより、フラックス中に生成したフッ化マグネシウムを溶解、拡散させてフラックスの流動性を改善し、それによってマグネシウム含有アルミ合金のろう付けを可能にする方法が開示されている(特開昭61-169162、61-162295、58-159995、58-132394、60-184490号公報、特開平1-284496、3-226396、3-264192、7-1177、5-4193号公報)。また銅などの金属の塩化物をフラックスに加えることによってもフラックスの流動性が改善され、ヌレ広がりが良くなるとの報告もある(特開平3-35870号公報、特開平3-35895号公報)。しかし、これらの公報にはフラックスやろう合金のヌレや流動性等、表面上の挙動しか検討されていないし、亜鉛およびケイ素を必須成分として含有するアルミろう合金を使用するという記載もない。

【0005】 上記の先行技術には、ろう付け時に生ずるフッ素およびフラックス成分の母材粒界への浸透に関する記述は見られず、また浸透を防止し、ろう付け性の低下を防止する対策は示されておらず、これまでのところマグネシウムを含む母材をフッ化物含有フラックスを使用してろう付けする場合に発生する素材の劣化や信頼性低下に対する記述や危機意識はなく、接合強度の低下を

防止する方法は見いだされておらず、単にろう付けできることを示しているに過ぎない。本発明者らは、ろう付け部の信頼性について関心を持ち様々な調査を行ったところ、マグネシウムを含む母材に対してフッ素を含むフラックスでろう付けを行うと、フラックス中のフッ素が母材のマグネシウム粒界に浸透し、金属組織がスパイク状に切断され接合部の信頼性が低下していることを明らかにした。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はマグネシウム含有アルミ合金をフッ化物を含む非腐食性フラックスを用いてろう付けする際に、素材の劣化や接合強度および疲労強度の低下を招くことなくろう付けのできる信頼性の高いろう付け方法を提供しようとするものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、フッ化物含有非腐食性フラックスを用いるマグネシウム含有アルミ合金のろう付けに於いて、ろう付け部に電位低下成分を含有するアルミ合金ろう材を使用することを特徴とするろう付け方法に関する。特に上記において、電位低下成分として亜鉛、錫およびインジウムの少なくとも1種の金属を含有するアルミ合金ろう材が用いられる。本発明はフッ化物含有フラックスを使用してマグネシウムを含有するアルミ合金材をろう付けする場合に発生する接合部の信頼性の低下を防止し、高い接合信頼性を得ることに成功したものであり、ろう材として電位低下成分を含有するアルミ合金ろう材を使用するところに特徴がある。

【0008】本発明の効果は従来のAl-Si系ろう材に亜鉛、錫およびインジウムの少なくとも1種以上を加えることによって発現するものであり、本発明のアルミ合金ろう材は、アルミニウムとケイ素からなる合金ならびに亜鉛、錫およびインジウムの少なくとも1種とからなるAl-Si合金はケイ素を5~16重量%含有し、ケイ素が必須である。ケイ素が含有されないろう材を使用するとろうの流れが悪くなり、ろう付けが非常に困難になる。ケイ素を含まないAl-Zn系では濡れず、ろう付けにならない。この作用はケイ素を入れることによりろう材の表面張力が低下すること、亜鉛の酸化が抑制されること（Al-Zn合金中にケイ素が入るとケイ素が貴となるので亜鉛の溶解が緩和される）などによるものと考えられる。また亜鉛、錫およびインジウムの含有量は、それらが含まれる場合、それぞれアルミ合金ろう全量を基準にして、1~96%、0.01~0.9%および0.01~0.8%、好ましくは4~92%、0.05~0.3%および0.1~0.2%の範囲である。亜鉛含有量が1重量%よりも少ないとフッ素の粒界浸透を抑制する作用が低下し、また96重量%よりも多いとろう付け性が劣るので好ましくない。

【0009】このように本発明のろう材においては、

1) 亜鉛、錫、およびインジウムが母材粒界へのフッ素

の浸透を防止し、2) アルミニウムとケイ素は合金の強度、構造材料としての強度を保つAl-Si共晶組成を基本とし、ケイ素がろう付け性を確保するように構成されている。従来より、亜鉛の効果は亜鉛がアルミ合金の犠牲陽極材料として作用し、母材を腐食から防ぐことが知られているが、本発明では、更にフラックス中のフッ素がアルミ合金母材中のマグネシウム粒界へ高温、短時間に浸透するのを亜鉛により防止できるという作用に基づくものである。

【0010】本発明のアルミ合金ろう材には、合金成分として2重量%以内のマンガン、鉄、銅、クロム、チタンおよび10重量%以内のマグネシウムから選ばれる1種以上を必要に応じて含んでいてもよい。しかし、ろう材の合金は母材のアルミ合金よりも低い温度で溶融する組成でなければならない。本発明のアルミ合金ろう材には、その犠牲陽極作用を変える成分として、更に、ガリウム、チタン、カリウム、カルシウム、リチウムおよびマンガンからなる群から選ばれる電位低下成分の1種以上を含むことができる。また本発明のアルミ合金ろう材には、共晶組織および/または結晶粒微細化成分として、更にジルコニウム、ホウ素、チタン、バリウム、銅、ストロンチウム、バナジウム、ベリリウム、モリブデンおよびミッシュメタルからなる群から選ばれる微細化成分の1種以上を含むことができる。

【0011】このようなアルミ合金ろう材は粒径が5~200 $\mu$ m、好ましくは10~100 $\mu$ mの粉粒体として使用するのが好ましい。しかし本発明のアルミ合金ろう材はプレミックス粉末、ペースト、線、板、棒、ペレット、プリフォームまたはブレージングシート形態の合金または混合物状態で使用することもできる。本発明のアルミ合金ろう材は、フラックスとは別にろう材としてそのまま母材に適用してもよいし、またはろう付け用組成物としてあらかじめフラックス中に配合して用いてもよい。

【0012】本発明のアルミ合金ろう材を必要とするマグネシウム含有アルミ合金母材およびフッ素含有フラックスは次のようなものである。マグネシウム含有アルミ合金とは合金中にマグネシウムを0.2重量%以上含有するものであり、0.2重量%未満しかマグネシウムを含まない場合は、実質的にフッ化マグネシウムやKMgF<sub>3</sub>の生成による弊害は発生しない。しかしこの場合でも本発明のろう材を適用することは何等差し支えない。マグネシウム含有アルミ合金はアルミニウムおよびマグネシウム以外に鉄、ケイ素、銅、マンガン、亜鉛、クロム、チタン、ジルコニウム、ニッケル等の元素を含むものであってもよい。

【0013】またフッ化物含有フラックスは一般にはフッ化アルミニウム系であり、フッ素とアルミニウムを含むフラックスのことで、フッ化アルミニウムカリウムフラックス、即ち、AlF<sub>3</sub>-KF、KAlF<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>

F<sub>6</sub>、K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、KAlF<sub>4</sub>、KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CsF-AlF<sub>3</sub>等があり、他にCsxAl<sub>y</sub>F<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等も含むことができる。更に本発明が対象とするフラックスにはフッ素ならびに、アルミニウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれる1種以上の他の成分を含み、更に必要に応じて水、水酸基、ストロンチウム、バリウム、カルシウム、銅、塩素、臭素、アルミナおよび水酸化アルミニウムから選ばれる1種以上を含んでもよい。

【0014】またフッ化物含有フラックスは一般には粉体として用いられ、使用直前に単独またはアルミ合金ろう粉末および必要に応じてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と共に、水に分散させて水性スラリーとして被接合部に付着させてもよいが、好ましくはジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテルのような有機溶剤およびポリエチレンオキサイド、ポリアクリレート、ポリブテン、ポリオレフィンのような樹脂を含むビヒクル中に分散させて懸濁液またはペーストとして用いるのが一般的である。合金ろう粉末と共にペーストとする場合には、10重量%以下の粘度調整剤、例えば12-ヒドロキシステアリン酸、ワックス、硬化油等を加えることもでき

る。フラックスの供給は粉体、シロップ、スラリー、ペースト等従来からの形態で活用できる。

#### 【0015】

【実施例】以下に実施例により具体的に本発明を説明する。実施例は置きろうにより行った。フラックスはろう材の10%を使用した。

#### 実施例 1～6

図1に示すように、アルミ合金ろうとフッ化物含有非腐食性フラックスを用いて、通常の方法により、アルミ合金A1100とA6061とをT字型にろう付けを行った。ろう付けは200mgのペレットを使用した。ろう付け条件は窒素雰囲気中600℃に5分間保持して行った。ろう付け後、T字型のジョイントを縦方向に切断し、研磨してろう付け部の断面観察を行った。フラックスと接していたMg含有アルミ母材A6061の表面を電子顕微鏡により観察し、浸透の状態を評価した。フラックスはノコロック100を使用した。使用したアルミ合金ろうの組成および浸透の状態を表1に示した。いずれも浸透は認められなかった。

#### 【0016】

【表1】

	アルミニウム合金ろう組成 (重量%)					ろう付け面の状態
	Al	Si	Zn	Sn	In	
実施例1	80	10	10			抑制効果顕著
実施例2	44	6	50			"
実施例3	43.8	6	50		0.2	"
実施例4	9	1	90			"
実施例5	87.8	12		0.2		"
実施例6	87.8	12			0.2	"
比較例1	88	12				スパイク浸透
比較例2	87.5	12	0.5			"
比較例3	70		30			ろう付けできず

#### 【0017】比較例 1～3

アルミ合金ろうとして表1に示すものを用いた以外は実施例と同じ方法でアルミ合金をろう付けし、同じようにしてろう材に接していたマグネシウム含有アルミ合金母材A6061の表面を観察した。いずれもスパイク状浸透が見られた。

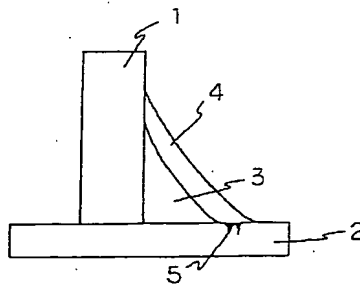
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 アルミ合金のろう付け試験の方法を示す概念図。

#### 【符号の説明】

- 1：被ろう付けアルミ合金A1100（マグネシウムを含まないアルミ合金）
- 2：被ろう付けアルミ合金A6061（マグネシウムおよびケイ素を含むアルミ合金）
- 3：ろう材（アルミ合金ろう）
- 4：フラックス
- 5：粒界浸透発生部分

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 竹本 正  
大阪府箕面市栗生間谷東7丁目10番1号

(72)発明者 氏江 達之  
大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8  
号 東洋アルミニウム株式会社内

(72)発明者 小倉 利明  
大阪府大阪市淀川区三津屋中3丁目8番10  
号 株式会社ニホンゲンマ内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**